

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188644

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/10	D			
	G			
C 0 8 G 18/08	NGN			
C 0 8 J 9/02	C F F	9268-4F		
9/14	C F F	9268-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-332710

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000004640

日本発条株式会社

神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

(72) 発明者 草川 公一

長野県駒ヶ根市赤穂1170番地の3 日本発条株式会社内

(72) 発明者 木村 敏明

長野県駒ヶ根市赤穂1170番地の3 日本発条株式会社内

(72) 発明者 岡部 忠広

長野県駒ヶ根市赤穂1170番地の3 日本発条株式会社内

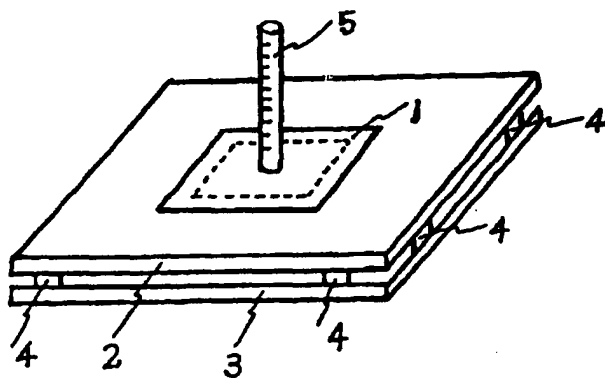
(74) 代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】防水性の優れたシーリング材、更に詳しくは通気性を有し、しかも防水性の優れた軟質乃至半硬質連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法に関する。

【構成】ポリオールとポリイソシアナートとを整泡剤及び発泡剤の存在下で反応させて連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材を製造する方法において、整泡剤として、イソシアナートまたはポリオールと反応する基で且つ水酸基より遅反応性である基を有する遅反応性シリコン整泡剤を使用し、且つ10mm厚さの通気度が20cc/cm<sup>2</sup>/sec以下とすることを特徴とする軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法である。



Applicants: Takahiro Tanaka  
 Title: Low Air-Permeability Flexible  
 Polyurethane Foam Block, and...  
 U.S. Serial No. not yet known  
 Filed: July 23, 2003  
 Exhibit 8

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオールとポリイソシアナートとを整泡剤及び発泡剤の存在下で反応させて連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材を製造する方法において、整泡剤として、イソシアナートまたはポリオールと反応する基で且つ水酸基より遅反応性である基を有する遅反応性シリコン整泡剤を使用し、且つ10mm厚さの通気度が $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下とすることを特徴とする軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、防水性の優れたシーリング材、更に詳しくは通気性を有し、しかも防水性の優れた軟質乃至半硬質連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、防水性のポリウレタンフォームシーリング材は、(i) 常圧における沸点が $200^\circ\text{C}$ 以上、融点あるいは軟化点が $150^\circ\text{C}$ 以下である実質的に炭化水素からなる物質をポリウレタン原料中に混和し、特定通気度以下にするときは防水性のシーリング材となし得ること、(ii) ポリオールとして特にポリジエン系ポリオール、ダイマー酸素ポリオール、ヒマシ油系ポリオールの単独又はそれらの混合物を使用するときは防水性を向上し得ること、(iii) シリコン整泡剤として、水酸基含有オルガノシリコン化合物又は、1級又は2級アミノ基含有オルガノシリコン化合物を使用するとき防水性を向上し得ることを究明し、これらにより優れたシーリング材を得ることに一応の成果を得た。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ポリウレタンフォームを製造する際、使用する整泡剤がポリウレタンフォームの防水性（耐漏水性）に多大な影響を及ぼすことを見出したがこの種の水酸基含有のシリコン化合物を整泡剤として使う時、種々生産上の問題があった。すなわち、モールド発泡成形や剥離性のセパレーター上で連続発泡する場合に脱型時の脱型力（ひきはがしに要する強度）が高いため、製品に変形が生じたり、製品が伸ばされて寸法の出ない欠点がある。その対策として離型剤の塗布量

を多くすると、製品の表面があるなどした欠点があり、防水性のすぐれたウレタンフォームを得ることが困難である。またセパレーター上で連続的に発泡する場合も、セパレーター剥離時に剥離力が高いため、フォームが伸ばされ、寸法が出なかったり、更にはフォームがセパレーターにくっつき、剥離不可能に至ることもある。以上の様な生産上のさまざまな課題に対し、種々検討した結果、ポリウレタンフォームを製造する際使用する整泡剤を特定することで従来技術の欠点を改良することを見出し、本発明を完成した。

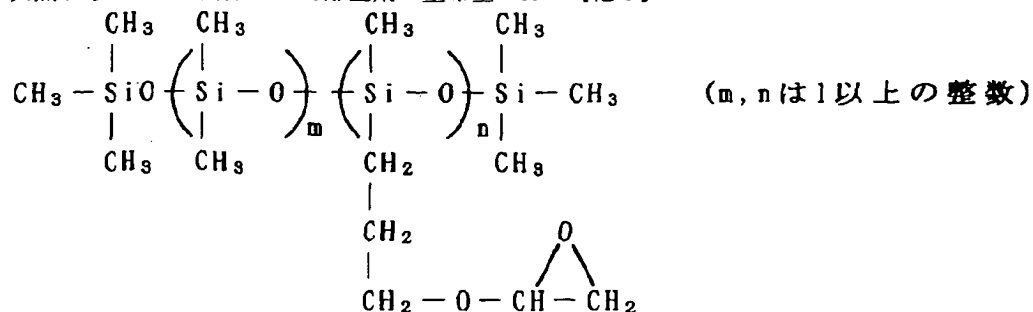
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、ポリオール、ポリイソシアナートを整泡剤及び発泡剤の存在下で反応させて連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材を製造する方法において、整泡剤として、イソシアナートまたはポリオールと反応する基で且つ水酸基より遅反応性である基を有する遅反応性シリコン整泡剤を使用し、且つ10mm厚さの通気度が $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下とすることを特徴とする軟質又は半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法である。即ち、本発明においては、整泡剤としてエポキシ基、 $\text{COOH}$ 基、 $\text{SH}$ 基の様なイソシアナートまたはポリオールと反応する基を有するシリコン整泡剤を使用するものであって、これらの基はイソシアナートまたはポリオールに対する反応速度が水酸基又は1～2級アミノ基に比べ、遅反応性の基であり、その結果、ウレタン発泡時には反応しておらず、ウレタンフォーム表面へのブリードが起り、脱型時においてもシリコンは反応していないため、容易に離型することができ、又、数時間以上経過後には、十分反応するので防水性は発揮されるのである。

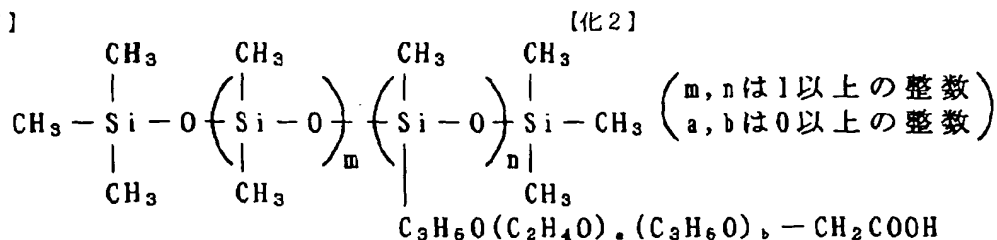
【0005】 次に本発明について詳細に述べる。本発明で使用するシリコン整泡剤は、シリコン分子の中にイソシアナートまたはポリオールと反応する反応基を有し、且つそれが水酸基又は1～2級アミノ基に比べ、遅反応性の基であるものである。具体的な反応基としては、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプタン基等である。具体的には以下の化合物が一例としてあげられる。

## 【0006】

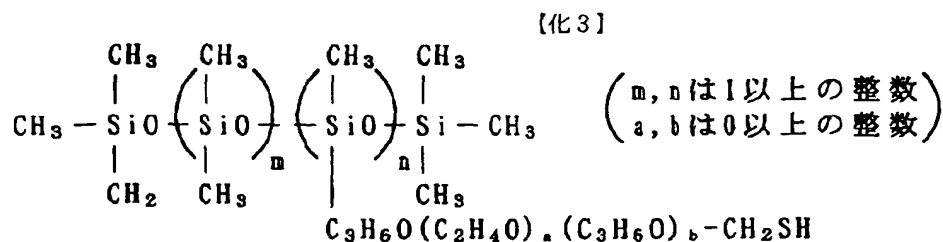
## 【化1】



【0007】



【0008】



【0009】本発明のシーリング材を製造する際、使用するポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリジエンポリオール、ヒマシ油ポリオール等が挙げられる。しかしながら、ポリオールとしてポリジエンポリオール、ダイマー酸ポリオール、ヒマシ油ポリオールを使用する場合は、特に好ましい。これらのポリオールは単独又は混合して使用してもよく、又他の汎用ポリエーテル又はポリエステルを加えてもよい。汎用ポリオールのしめる割合が全ポリオール100重量部当り20重量部以上使用することが必要である。しかし充填剤特に常圧における沸点が200℃以上、融点あるいは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素よりなる物質等の充填剤を反応原料中に混和してフォームを製造すると防水性が向上するので、優れた防水性のシーリング材を得るためにはこれを混和することが好ましい。

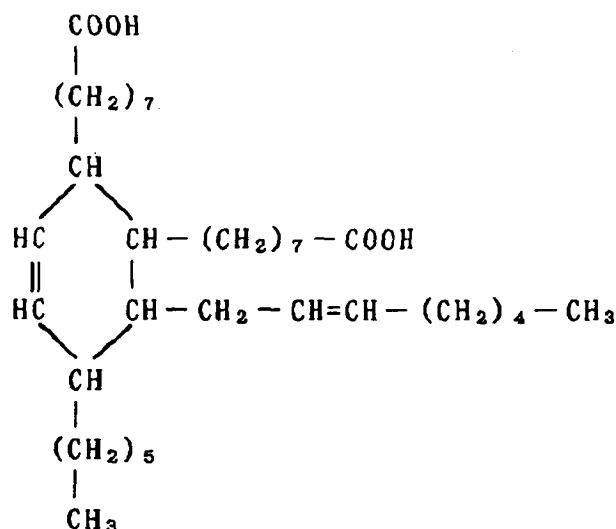
【0010】ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、これらの多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシドあるいはアリルオキシドを付加重合したものが挙げられる。ただし、これに限定されるものではなく、これらは単独または混合物として使用でき、またエチレンオキシドを付加重合する場合はその付加量は10モル%未満

であるのが好ましい。ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸などの多価カルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類から合成される化合物が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではなく、これらは単独又は混合物として使用できる。

【0011】ポリジエン系ポリオールとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン化合物の単独重合又は共重合物、もしくはこれらのモノマーとスチレン、アクリロニトリルなどの共重合可能なビニル化合物とのラジカル的又はアニオンの共重合体の水酸基物、ジエン成分含有の固形ゴムの分解物や、更にポリジエン系ポリオールの二重結合を水素添加したものなどが挙げられる。しかし、これに限定されるものではなく、これらは単独又は混合物として使用できる。ダイマー酸とは、二塩基性酸で、二つの一塩基性脂肪鎖（通常は炭素数18）が、炭素-炭素の共有結合により、二分子結合して得られる分子量が2倍の二塩基性酸を言う。その代表的な化合物としては、リノール酸、オレイン酸を加熱することによって得られ、その構造式を示すと次の通りである。

【0012】

【化4】



【0013】ダイマー酸の工業的製法では、ダイマー酸の外にモノマー酸、三塩基性酸および重酸が含まれる。本発明においては、これらの混合物も使用し得られる。ダイマー酸誘導体ポリオールとしては、ダイマー酸と短鎖のジオール、トリオール、またはポリオールとの反応生成物であるダイマー酸ポリエステル；ダイマー酸とポリアルキレングリコール、ポリアルキレントリオールまたは長鎖のポリオールとの反応生成物；ダイマー酸にその他のポリカルボン酸例えばアジピン酸を混合したものに前記各種のジオール、トリオールまたはポリオールを反応させた反応生成物；ダイマー酸とアルキレンオキサイドとの反応生成物またはそれらの混合物が挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。ひまし油誘導体ポリオールとしては、例えば、ひまし油ポリエステル；ひまし油とアジピン酸等の酸との混合ポリカルボン酸より得られるポリエステル；ひまし油と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の短鎖ポリオール混合物とポリカルボン酸との反応生成物；ひまし油とアルキレンオキサイド、例えばプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド等との反応生成物；ひまし油ポリエステルのアルキレンオキサイド付加重合物またはそれらの混合物が挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。これらのダイマー酸またはひまし油誘導体ポリオールまたはひまし油の数平均分子量は約600～10000であり、好ましくは700～5000である。ダイマー酸と短鎖のジオール、トリオールとの反応生成物である場合は、数平均分子量が600～5000、特に800～5000であることが好ましい。また、ダイマー酸またはひまし油とアルキレンオキサイドとの反応生成物の場合は、数平均分子量が1000～5000であることが好ましい。

【0014】ポリイソシアナート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェ

ニレンポリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナートおよび水添ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナート等が挙げられる。これらは単独または混合物として使用される。しかし、これに限定されるものではない。その中でも特にポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートを使用する場合が防水性が向上する。

【0015】充填剤として添加する常圧における沸点が200℃以上融点あるいは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素よりなる物質として、例えば、パラフィン、ワックス類、コールタール、アスファルト、ナフサクラッキング時に副生するC<sub>10</sub>～C<sub>11</sub>溜分を重合させた石油樹脂と呼ばれるもの、ポリブテン伸展油などの石油系オイル等が挙げられる。しかしこれに限定されるものではない。前記の外の充填剤としては二塩基性カルボン酸エステル、塩素化パラフィン等の可塑剤、動植物油が挙げられる。

【0016】発泡剤としては、例えば、水；モノ弗化トリ塩化メタン、ジ塩化メタンなどのハロゲン化アルカン；ブタン、ペンタンなどの低沸点アルカン；分解窒素ガス等を発生するアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。これらは単独または混合物として使用される。しかしこれに限定されるものではない。触媒としては、例えば3級アミン、有機スズ化合物等が挙げられ、その代表的化合物として、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、n-メチルモルホリン、n-エチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、オクテン酸第1スズ、ジブチルラウリン酸第2スズがあげられる。しかしこれに限定されるものではない。前記のものの外、一般ポリウレタン発泡体において使用される架橋剤；カーボンブラック、炭酸カルシウム等の充填剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤等を適宜混和使用し得られることは勿論である。また更に軟質性の改善、接

触面との密着性の増加、コストダウン等の目的で、澀青質、粘着付与剤を加えることもできる。

【0017】本発明のシーリング材のポリウレタンフォームは前記のような諸原料ならびに触媒、発泡剤等を使用してフォームを形成させる。その製法は従来知られている(1)プレポリマー法、(2)ワンショット法、

(3)部分プレポリマー法等のいずれの方法によっても製造し得られる。得られる製品はスラブ状、モールド状或は両面スキン状のものが含まれる。

【0018】ポリウレタンフォームの耐漏水性は前記の如く、ポリウレタン原料の種類、防水剤の添加の有無および整泡剤の種類によって影響されるが、その通気度の程度により影響される。その通気度は10mm厚さにおける通気度(以下通気度と言う)が $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{Sec}$ 以下であることが必要である。この通気度の調整は、触媒の量、種類(例えばスズ系触媒を使用し、その使用量を多くすると通気度が低くなる。)、攪拌条件(羽根の形状、回転数で大幅に変化する)、溶在エア量(少ないと通気度が低くなり、多いと高くなる)その他発泡剤の種類や量、反応温度等により変化するので、これらを調整することによって行う。ポリウレタンフォームの防水性は水との接触角が少なくとも75度以上好ましくは約90度以上あることが好ましい。

【0019】本発明において言う通気度とは、織布通気度試験のフランジール型法によるもので、JIS-L-1004に準じてフォームの厚さを10mmとして測定したものである。装置は東洋精機社製の通気性試験機No. 869を使用した。前記の接触角とは、厚さ約10mmのフォームをアルミニウム箔にはさみ、温度180~200℃、圧力40~50kg/cm<sup>2</sup>でプレスしてフィルム状となしたものを接触角計で測定した値である。接触角計としては協和接触角計CA-A(協和科学社製)を使用した。

【0020】防水性についての試験は、図1及び図2に示す外径たて横共に98mm、内径たて横共に68mm、厚さ10mmの角形状の試料1を2枚のアクリル樹脂板2、3にはさみ、中央部に設けた注水管5から水を注水し、水压(水中の高さ)を変化させ、また2枚のアクリル板2、3間で試料1をはさむ時、スペーサー4の厚さを変え圧縮率を50%とし30分毎に水压を10mmずつ上昇し、漏水した水压から10mmを引いた水压を止水性とした。

【0021】本発明の方法によって得られるシーリング材は、使用に当っては、圧縮率が20%以上とすることが好ましい。その理由は特に発泡体においては、圧縮面における圧縮表面の状態が大きく影響され均一に圧縮されることが困難であるからである。20%圧縮すると圧縮面の状態の影響による漏水が防止し得られる。このシーリング材は、自動車のフェンダーシーラー、フロントピラーシーラー、ベンチレーターシーラー等のシーリング材、船舶、冷蔵庫等のシーリング材として有効に使用し得られる。

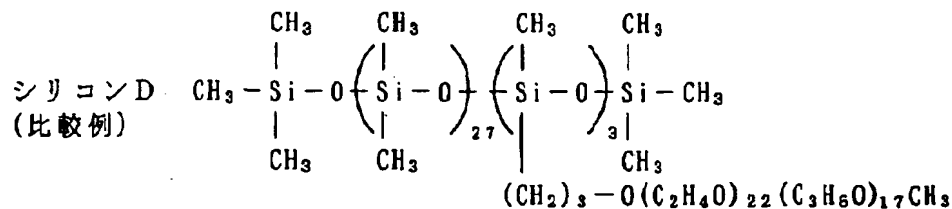
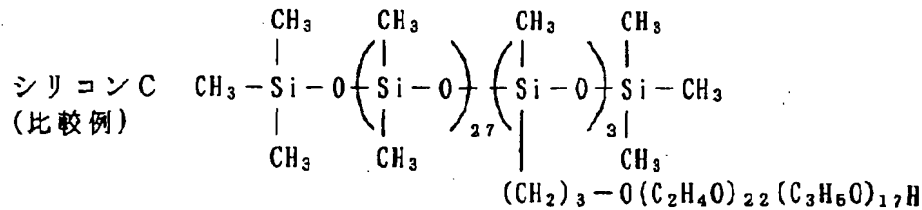
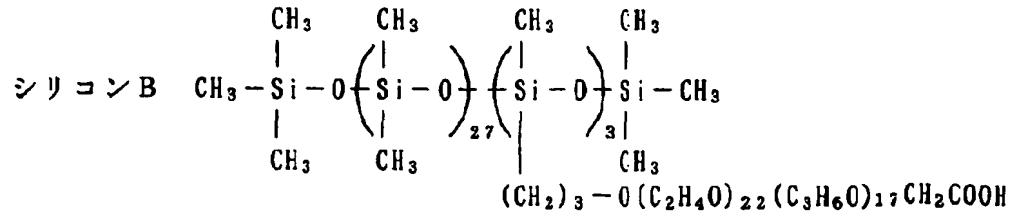
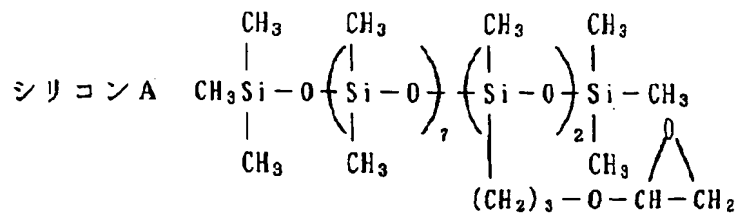
【0022】

【作用】従来より耐漏水性の優れたポリウレタンフォームシーリング材の製造に際し、シリコン化合物中に、水酸基や1~2級アミノ基を有する化合物が整泡剤として有効であることが知られている。これらの整泡剤はフォーム製造時にポリイソシアナートと反応しながらポリウレタンポリマー鎖中に共重合しているものと考えられる。一般に軟質又は半硬質のウレタンフォームの製造に際し、シリコン整泡剤は、ポリウレタン製造時に反応しない様、分子設計されている。その理由は、シリコン整泡剤が発泡反応の初期の原料粘度が低い段階で整泡効果が働き、発泡反応の後期において、ウレタンの分子量増大と共にシリコン整泡剤は相分離し、破泡効果が働き最終的にはウレタン表面にブリードして来ていると考えられる。そのためモールド発泡やセパレーター上での発泡の場合、脱型時にシリコン整泡剤がウレタンフォーム表面にブリードしているため、その脱型力は小さい。一方、水酸基含有のシリコン整泡剤の場合、ウレタン発泡時に反応してしまうため、ウレタンフォーム表面へのシリコンのブリードがないため、その脱型力は高くなると考えられる。

【0023】本発明のエポキシ基のような遅反応性のシリコン整泡剤を用いると、ウレタン発泡時には反応しておらず、ウレタンフォーム表面へのブリードが起こり脱型時においてもシリコンは反応していないため、その脱型力は低く、又、数時間以上経過後には十分反応し、そのため防水性は発揮されるものと考えられる。次ぎに実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例で使用する整泡剤は次の通りである。

【0024】

【化5】



## 【0025】

## 【実施例及び比較例】

## 実施例1、比較例1

グリセリンにプロピレンオキシドを付加したOH価56のポリオール85部と、グリセリンにプロピレンオキシドと無水フタル酸の付加重合したOH価56のポリオール15部、スズ触媒としてスタノクト（吉富製薬）0.25部、アミン触媒としてDabc033LV（三共エアプロダクト）0.5部、水2.2部、カーボンブラック系着色剤3部、TDF（日本ポリウレタン）31.4部と前述のシリコン整泡剤A又はCを1部を急速に攪拌し、40～45℃に温調した250×250×20mm

のモールドに注入発泡した。なお、モールドの底面には、フォームの剥離力を測定するため、シリコン表面処理したポリエステルフィルム製のセパレーターを貼り付けておいた。結果は表1の通り、実施例のものは、脱型が容易で且つ、セパレーターとの剥離強度も低いものであった。一方、比較例1のものは、剥離しにくいいため、製品が変形していた。又、剥離強度も高かった。得られた発泡体は、実施例の場合、正常で且つ止水性を有するが、比較例のものは、やや収縮ぎみであった。

## 【0026】

## 【表1】

	実施例 1	比較例 1
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.065	0.063
通気度 (cc/cm <sup>2</sup> /sec)	2.0	0.3
止水性 (cm)	6	6
脱型性	良好(軽い)	不良(重い)
変形性	なし	不良
収縮	なし	不良
最大剥離強度	70	145
180ピール(g/25mm)		

【0027】実施例2、3、比較例2、3  
 ポリオールとしてグリセリンにプロピレンオキシドを付加したOH価56のもの100部に対し、水2.2部、アミン触媒としてDabco 33LV (三共エプロダクト) 0.5部、スズ触媒としてスタノクト (吉富製薬) 0.3部、カーボンブラック系着色剤3部、芳香族系石油樹脂10部、イソシアナートとしてT-65 (日本ポリウレタン) 30.21部とイソネート143L

(エムディー化成) 3.35部と、以下のシリコン整泡剤1部を急速に攪拌し、シリコン表面処理した剥離性のセパレーターの間で発泡し厚み約10mmの発泡体を得て、キュア後、剥離強度を測定した。なお、同一のセパレーターで5回発泡を繰り返し、5回目の剥離強度についても測定した。結果は表2に示す。

【0028】

【表2】

	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3
シリコンNa	A	B	C	D
フォーム密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.0510	0.0515	0.0507	0.0505
通気度 (cc/cm <sup>2</sup> /sec)				
止水性 (cm)	7	8	8	0
最大剥離強度 剥離回数1回	60	70	130	50
180ピール(g/25mm) 5回	150	180	520	150
剥離性総合判断	◎	◎	×	◎

【0029】

【発明の効果】以上述べたように本発明においては、遅反応シリコン整泡剤を用いるため、

1. モールド発泡において、脱型力が低く、且つ離型剤の少量塗布で脱型可能である。又、毎回離型剤を塗工しなくても多数回脱型できる。もちろん、得られるウレタンフォームは、防水性を有する。
2. セパレーター上で発泡したものは、剥離力が低く、そのためフォームが伸ばされることもなく、変形もない。またセパレーターの使用回数も多数回となるメリットもある。

- 30 3. 得られるウレタンフォームは、フォーム全体の通気性が安定しており、且つ防水性を有する。通気性のある発泡シーリング材のため圧縮してもはみ出しが少ないので組立て時の外観が良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】防水性試験に使用する試験試料の平面図

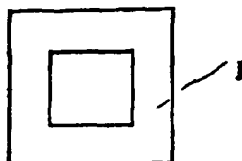
【図2】防水性試験における斜視図

【符号の説明】

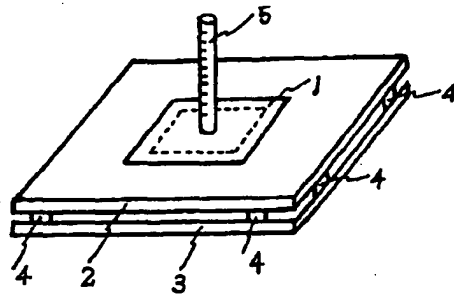
- |              |         |
|--------------|---------|
| 1 試験試料       | 4 スペンサー |
| 2, 3 アクリル樹脂板 | 5 注水管   |

40

【図1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
// (C 0 8 G 18/08  
101:00)  
C 0 8 L 75:04

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所